

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-124263

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 M 25/01				
A 6 1 L 31/00	Z	9052-4C	A 6 1 M 25/ 00	4 5 0 B

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-294606

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(71) 出願人 000124096

加藤発条株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩井町51番地

(72) 発明者 田中 暢彦

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩井町51番地

加藤発条株式会社内

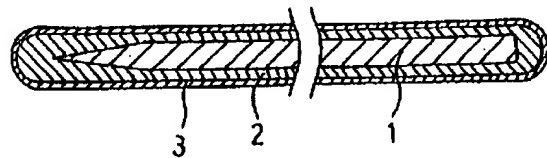
(74) 代理人 弁理士 松井 茂

(54) 【発明の名称】 ガイドワイヤー及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成したガイドワイヤーにおいて、繰り返し使用しても潤滑性が低下しないようにしたガイドワイヤー及びその製造法を提供する。

【構成】 芯線1の外周に、ポリエーテルブロックアミドからなる合成樹脂膜2を被覆する。この合成樹脂膜2の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を結合させて、未反応のイソシアネート基を形成する。更に、ポリビニルピロリドンに反応させて、合成樹脂膜2の表面にイソシアネート基を介してポリビニルピロリドンに結合させて、親水性被膜3を形成する。好ましくは、重合開始剤の存在下でポリビニルピロリドンに反応させ、ポリビニルピロリドン分子を相互に重合させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成してなるガイドワイヤーにおいて、

前記合成樹脂膜がポリエーテルブロックアミドからなり、
前記親水性被膜が、前記ポリエーテルブロックアミドの表面にイソシアネート基を介して結合されたポリビニルピロリドンからなることを特徴とするガイドワイヤー。

【請求項2】 前記ポリエーテルブロックアミドは、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものである請求項1記載のガイドワイヤー。

【請求項3】 前記ポリビニルピロリドン分子が相互に重合されている請求項1又は2記載のガイドワイヤー。

【請求項4】 芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成するガイドワイヤーの製造法において、

芯線の外周に、ポリエーテルブロックアミドを被覆し、次いでイソシアネート基を2つ以上有する化合物を反応させた後、ポリビニルピロリドンを反応させることを特徴とするガイドワイヤーの製造法。

【請求項5】 前記ポリエーテルブロックアミドは、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものである請求項4記載のガイドワイヤーの製造法。

【請求項6】 前記ポリビニルピロリドンを、重合開始剤の存在下で反応させるか、又は、ポリビニルピロリドンを反応させた後、重合開始剤を作用させる請求項4又は5記載のガイドワイヤーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、血管、尿管、気管などの人体の管状器官にカテーテルなどを挿入する際に用いられるガイドワイヤーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、血管、尿管、気管などに薬剤を投与したり、拡張具（ステント）を挿入したりする際に、患部を切開することなく、経皮的にカテーテル等を挿入して行なう技術が採用されている。患部にカテーテルを挿入する際には、まずガイドワイヤーを挿入し、このガイドワイヤーに沿って滑らせてカテーテルを挿入する方法が多くとられている。

【0003】上記ガイドワイヤーとしては、ステンレス、形状記憶合金等の金属からなる細い線材をコイル状にして柔軟性を持たせたもの、上記のような金属からなる線材を芯線にしてその外周を合成樹脂膜などで覆ったものなど各種のものが提案されている。

【0004】ガイドワイヤーは、血管、尿管、気管等の組織への挿入時に、組織を損傷することなく、患部まで確実に挿入することができ、かつ、カテーテルを滑らせて挿入できるものであることが必要であるが、芯線の外

周に合成樹脂膜を被覆したガイドワイヤーにおいては、カテーテル内面とガイドワイヤーとの摩擦抵抗によって、挿入操作が困難となることがあった。

【0005】このような問題を解決するため、特公昭59-19582号には、基材表面上に非反応性イソシアネート基を有するポリウレタンの第1被覆層を形成させ、その表面にポリビニルピロリドンを反応させて、前記非反応性イソシアネート基と化学的に結合した第2被覆層を形成させることにより、湿潤時に表面に潤滑性を有するようにしたサブストレート（支持体）が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭59-19582号に開示された方法では、前記被覆層と基材との接着性が低いため、ガイドワイヤーの表面に適用した場合には、ガイドワイヤーがカテーテルと接触する際にポリマーが脱落しやすく、繰り返して使用するにつれて潤滑性が低下するという問題を有していた。

【0007】したがって、本発明の目的は、芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成したガイドワイヤーにおいて、繰り返して使用しても潤滑性が低下しないようにしたガイドワイヤー及びその製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のガイドワイヤーは、芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成してなるガイドワイヤーにおいて、前記合成樹脂膜がポリエーテルブロックアミドからなり、前記親水性被膜が、前記ポリエーテルブロックアミドの表面にイソシアネート基を介して結合されたポリビニルピロリドンからなることを特徴とする。

【0009】また、本発明のガイドワイヤーの製造法は、芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成するガイドワイヤーの製造法において、芯線の外周に、ポリエーテルブロックアミドを被覆し、次いでイソシアネート基を2つ以上有する化合物を反応させた後、ポリビニルピロリドンを反応させることを特徴とする。

【0010】以下、本発明について好ましい態様を挙げて詳細に説明する。

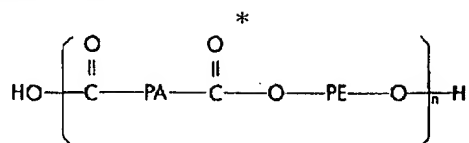
【0011】本発明において、芯線としては、例えば形状記憶合金、ステンレス、ピアノ線などの金属の他、熱可塑性樹脂、FRPなどの樹脂、あるいは金属と樹脂との複合体を用いることもでき、その材質、形状共に特に限定されない。芯線は、基部側においては適度な剛性を有し、先端部においては十分な柔軟性を有するものが好ましく用いられる。

【0012】また、芯線の外周を被覆する合成樹脂膜としては、ポリエーテルブロックアミド（以下PEBAと略称する）と通称される樹脂が使用される。ここで、P

EBAは、下記化1で示される化合物である。

【0013】

*【化1】



(上記式中、PAはポリアミド、PEはポリエーテルを表す。)

【0014】本発明で用いるPEBAは、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものが好ましく、中でも、エーテル結合部とアミド結合部との割合が2:1のものが好ましい。市販のPEBAとしては、例えば「ペバックス」(商品名、東レ株式会社製)などが好ましく使用できる。

【0015】上記PEBA膜の表面にポリビニルピロリドン(以下PVPと略称する)を被覆するには、PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上含有する化合物を結合させて、未反応のイソシアネート基を形成する必要がある。PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を結合させるには、イソシアネート基を2つ以上有する化合物を含む溶液と接触させて反応させればよい。PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を含む溶液を接触させる方法は、浸漬、刷毛ぬり、スピンナーコート等の方法が採用される。

【0016】イソシアネート基を2つ以上有する化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート等が好ましく採用される。

【0017】上記イソシアネート基を2つ以上有する化合物を溶解させる溶媒としては、メチルエチルケトン、トリクレン等が好ましい。また、溶液中におけるイソシアネート基を有する化合物の濃度は5~20重量%が好ましく、PEBA膜の表面に上記溶液を接触させる時間は30~90秒間が好ましい。

【0018】なお、PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を含む溶液を接触させる前に、PEBAを膨潤させる溶媒で処理して、PEBA膜表面を洗浄するとともに活性化しておく、イソシアネート基が結合しやすくなり好ましい。これらの溶液で処理する時間は20~40秒間程度が好ましい。上記溶媒としては、メチルエチルケトン、又はトリクレン、クロロホルム等の塩素系有機溶媒が好ましく、これらのうちメチルエチルケトンが特に好ましい。

※【0019】上記のようにして、PEBA膜の表面に未反応のイソシアネート基を形成させた後、PVPの有機溶媒溶液を接触させて、イソシアネート基を介してPVPをグラフト結合させる。この場合、本発明においては、分子量1万~200万のPVPを用いるのが好ましい。

【0020】PVP溶液の濃度は、1~10重量%が好ましく、2~5重量%がより好ましい。また、PVP溶液に用いる有機溶媒は、塩素系有機溶媒が好ましく、例えばジクロロメタン、クロロホルム等が好ましく用いられる。

【0021】本発明においては、上記PVP溶液中に重合開始剤を添加混合するか、あるいはPEBA膜表面をPVP溶液で処理した後、その表面に上記重合開始剤を単独で作用させるなどして、PVP分子を相互に重合させることが好ましい。

【0022】上記重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸塩等が好ましく用いられ、これらのうち過酸化ベンゾイルが特に好ましい。また、PVP溶液中に添加混合して用いる場合の重合開始剤の添加量は、上記PVP溶液に対して1~5重量%が好ましく、1~2重量%がより好ましい。

【0023】表面にイソシアネート基を形成したPEBA膜とPVP溶液とを接触させる方法は、浸漬、刷毛ぬり、スピンナーコート等いずれの方法を用いてもよい。こうしてPVP溶液を塗布した後、60~100℃で、3時間以上静置し、反応させることによって、PEBA膜の表面にイソシアネート基を介してPVPをグラフト結合させることができる。

【0024】その際、PVP溶液に重合開始剤を添加した場合には、PVP分子をグラフト結合させるとともに、PVP分子どうしを重合させることができる。PVP溶液に重合開始剤を添加しなかった場合には、PVP溶液で処理した後、重合開始剤を含有する溶液で処理することにより、PVP分子どうしを重合させることができる。

【0025】こうしてPVPを結合させた後、水処理を行なって過剰のイソシアネート基を有する化合物や、結

※50

合しなかったPVPを除去することが好ましい。また、水処理を行なうことにより、PVP分子をほぐして、潤滑性を向上させることができる。水処理は、6時間以上行うのが好ましい。

【0026】なお、PVP溶液による処理は、必要に応じて2度以上繰り返して行なうこともできる。特に、ガイドワイヤーの先端部においては、2度塗りを行うことにより潤滑性を更に向上させることができる。

【0027】

【作用】本発明のガイドワイヤーは、芯線の外周にPEBAからなる合成樹脂膜を被覆し、その表面に、イソシアネート基を介してPVPをグラフト結合させ、このPVPにより親水性被膜を形成したものである。

【0028】PVPは親水性高分子であって、分子鎖の間に水分子を捕捉して膨潤するので、体内に挿入したときに優れた潤滑性を発揮する。また、PVPは生体組織に対して非反応性であり、抗血栓性にも優れている。

【0029】なお、本発明の好ましい態様として、PEBA膜上のPVP分子を相互に重合させれば、耐久性を更に向上させることができる。

【0030】

【実施例】

実施例1

図1には、本発明によるガイドワイヤーの一実施例が示されている。図において芯線1は、直径0.35mm、長さ1600mmのステンレスの線材からなり、先端から100mmの部分がテーパー状に加工されている。この芯線1の外周には、芯線1と一体に押し出し成形したPEBAからなる合成樹脂膜2が被覆されている。更に、合成樹脂膜2の表面には、PVPからなる親水性被膜3が設けられている。このガイドワイヤーは、全体として直径0.89mm、長さ1600mmとなるように作られている。

【0031】なお、芯線1としては、ステンレスの他、ピアノ線、アモルファス合金、硬質の合成樹脂、FRPなどの各種材質を用いることができる。芯線1の直径は、通常、0.05~1.0mmが好ましい。合成樹脂膜2としては、前述したように、PEBAであって、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものを好ましく用いることができる。ガイドワイヤーの大きさは、通常、全長100~3000mm、好ましくは450~1800mm、外径0.25~1.5mmとされる。

【0032】親水性被膜3は、次のようにして形成したものである。まず、芯線1の外周に、エーテル結合とアミド結合との割合が2:1のPEBA（商品名「ベバックス」、東レ株式会社製）からなる合成樹脂膜2を被覆した後、4、4-ジフェニルメタンジイソシアネートの5重量%メチルエチルケトン溶液に60秒間浸漬し、60℃で30分放置して反応させることにより、合成樹脂膜2の表面に未反応のイソシアネート基を形成する。

【0033】次に、分子量110万のPVP（商品名「K

-90」、和光純薬株式会社製）を2重量%含有するジクロロメタン溶液に5秒間浸漬し、風乾したのち、更に、前記PVPを2重量%、過酸化ベンゾイルを2重量%含有するジクロロメタン溶液に5秒間浸漬し、60℃で3時間、次いで80℃で3時間放置して、未反応のイソシアネート基にPVPを結合させるとともに、PVP分子を相互に重合させる。最後に、純水中に15時間浸漬して水処理を行い、60℃で24時間乾燥して製品とする。

【0034】こうして得られたガイドワイヤーは、使用時にその表面を水で湿潤させて使用する。このガイドワイヤーは、合成樹脂膜2の表面に形成された親水性被膜3によって優れた潤滑性を有しており、ガイドワイヤーとカテーテルとの摩擦が小さくなるので、ガイドワイヤー及びカテーテルの人体管状器官への挿入操作を容易に行うことが可能であった。

【0035】比較例1

上記実施例1の製造法において、芯線1の外周にポリウレタン（商品名「エステン」、協和醗酵株式会社製）からなる合成樹脂膜2を被覆した他は、実施例1と同様に処理して、親水性被膜を有するガイドワイヤーを得た。

【0036】試験例1

実施例1及び比較例1で得られたガイドワイヤーと、市販のガイドワイヤー（以下、比較例2とする）とについて、摩擦係数を測定、比較した。

【0037】なお、上記市販のガイドワイヤーとしては、直径0.48mmの形状記憶合金からなる芯線の外周を、ポリウレタンからなる合成樹脂膜で被覆し、この合成樹脂膜の表面に、イソシアネート基を介して、無水マレイン酸ビニルエーテルからなる親水性被膜を形成してなる、直径0.89mmのガイドワイヤーを使用した。

【0038】また、摩擦係数は、図2の装置を用いて測定した。すなわち、水槽11内に水12を入れ、その底にサンプル13を配置した後、接触子14を矢印aの方向に押して、サンプル13に対して荷重300gで押圧した状態にし、その状態で、接触子14を矢印bの方向に移動させる場合の摩擦係数を測定した。

【0039】その結果、実施例1の摩擦係数が0.020であったのに対し、比較例1では0.028であり、比較例2では0.025であった。以上の結果より、合成樹脂膜としてPEBAを用いた実施例の製品は、ポリウレタンを用いた比較例の製品に比べて、摩擦抵抗が小さいことがわかった。

【0040】試験例2

実施例1及び比較例1で得られたガイドワイヤーと、比較例2の市販のガイドワイヤーとを、それぞれ水で湿潤させた後、直径50mmのループ状に形成した内径0.99mm（4.3Fr）のカテーテル中を繰り返し通過させ、通過回数と摩擦抵抗との関係を調べた。その結果を、図3に示す。

【0041】図3において、A、B、Cは、それぞれ実

施例1、比較例1、比較例2のガイドワイヤーについての結果である。この結果より、合成樹脂膜としてPEBAを用いた実施例の製品は、繰り返し使用しても摩擦係数が増加せず、優れた耐久性を有していることがわかった。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のガイドワイヤーによれば、芯線の外周にPEBAを被覆し、このPEBA膜表面にイソシアネート基を介してPVPを結合させたので、湿潤時における潤滑性に優れ、ガイドワイヤーとカテーテルとの摩擦抵抗を非常に小さくすることができる。また、繰り返し使用しても潤滑性が低下せ

ず、耐久性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガイドワイヤーの一実施例を示す断面図である。

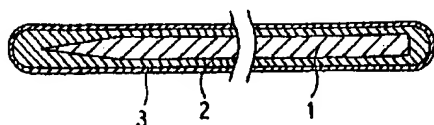
【図2】摩擦係数を測定する装置の概略断面図である。

【図3】本発明の実施例及び比較例のガイドワイヤーを繰り返し使用した場合における摩擦係数の変化を示す図表である。

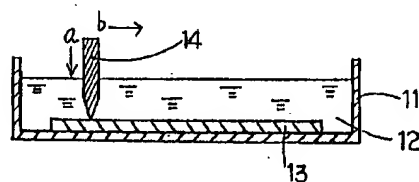
【符号の説明】

- 1 芯線
- 2 合成樹脂膜
- 3 親水性被膜

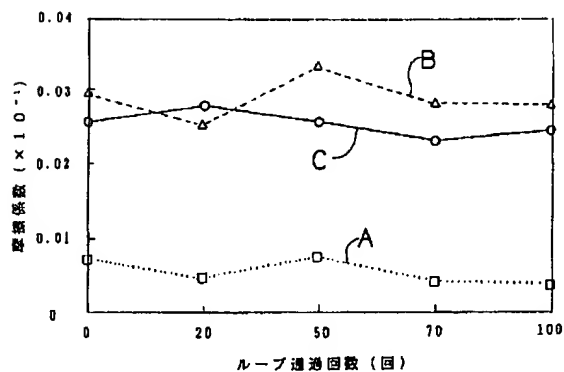
【図1】



【図2】



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-124263

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl.

A61M 25/01
A61L 31/00

(21)Application number : 05-294606

(71)Applicant : KATO HATSUJO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 29.10.1993

(72)Inventor : TANAKA NOBUHIKO

(54) GUIDE WIRE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a drop in lubricity regardless of repetitive use, regarding a guide wire with the external surface of a core wire covered with a synthetic resin film, and a hydrophilic film formed on the surface of the synthetic resin film.

CONSTITUTION: The external surface of a core wire 1 is covered with a synthetic resin film 2 composed of a polyether block amide and a compound having two or more isocyanate groups is bonded to the surface of the film 2 to form an unreacted isocyanate group.

Furthermore, polyvinyl pyrrolidone is made to react to be bonded to the surface of the film 2 through the isocyanate groups to form a hydrophilic film 3.

Preferably, the polyvinyl pyrrolidone is made to react under the existence of a polymerization initiator, thereby polymerizing its polyvinyl molecules with each other.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.08.2001

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1995-211690
DERWENT-WEEK: 199528
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Guide wire with prolonged lubricating ability -
comprises core line
coated with polyether block amide synthetic resin bound to
polyvinyl
pyrrolidone hydrophilic coating layer through isocyanate gp

PATENT-ASSIGNEE: KATO HATSUJO CO LTD[KATON]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0294606 (October 29, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 07124263 A	May 16, 1995	N/A
005	A61M 025/01	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 07124263A	N/A	1993JP-0294606
October 29, 1993		

INT-CL (IPC): A61L031/00; A61M025/01

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07124263A

BASIC-ABSTRACT: Guide wire comprises synthetic resin coated
on the outer
surface of core line and hydrophilic coating layer on the
surface of the resin.
The resin is composed of polyether block amide and the
hydrophilic coating
layer is composed of polyvinyl pyrrolidone bound to the
amide through
isocyanate group.

ADVANTAGE - The wire shows prolonged lubricating ability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS:

GUIDE WIRE PROLONG LUBRICATE ABILITY COMPRISE CORE LINE
COATING POLYETHER BLOCK
AMIDE SYNTHETIC RESIN BOUND POLYVINYL PYRROLIDONE
HYDROPHILIC COATING LAYER
THROUGH ISOCYANATE GROUP

DERWENT-CLASS: A96 P34

CPI-CODES: A04-D05A; A05-F01E2; A05-H01B; A08-M01; A11-B05;
A12-V03;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; H0011*R ; H0044*R H0011 ; P0964*R F34 D01 ;
P0635*R F70 D01
; H0260

Polymer Index [1.2]

017 ; ND01 ; Q9999 Q7114*R ; Q9999 Q7987*R ; K9574
K9483 ; K9698
K9676

Polymer Index [1.3]

017 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276 ; K9596 K9483 ;
K9483*R

Polymer Index [1.4]

017 ; D01 F73 ; A999 A033

Polymer Index [2.1]

017 ; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53
D58 D86 F71
; H0000

Polymer Index [2.2]

017 ; ND01 ; Q9999 Q7114*R ; Q9999 Q7987*R ; K9574
K9483 ; K9698
K9676

Polymer Index [2.3]

017 ; K9712 K9676 ; B9999 B3407 B3383 B3372 ; B9999
B5367 B5276

Polymer Index [2.4]

017 ; D01 F73 ; A999 A033

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-097471

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-166238

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-124263**

(43)Date of publication of application : **16.05.1995**

(51)Int.Cl.

A61M 25/01

A61L 31/00

(21)Application number : **05-294606**

(71)Applicant : **KATO HATSUJO KAISHA LTD**

(22)Date of filing : **29.10.1993**

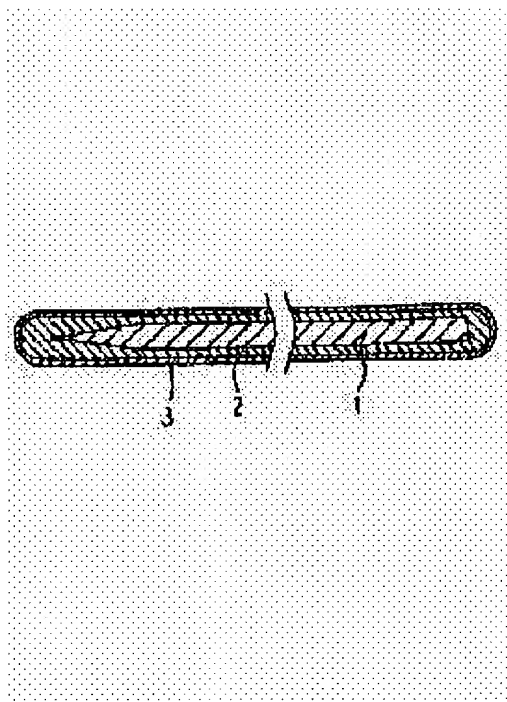
(72)Inventor : **TANAKA NOBUHIKO**

(54) GUIDE WIRE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a drop in lubricity regardless of repetitive use, regarding a guide wire with the external surface of a core wire covered with a synthetic resin film, and a hydrophilic film formed on the surface of the synthetic resin film.

CONSTITUTION: The external surface of a core wire 1 is covered with a synthetic resin film 2 composed of a polyether block amide and a compound having two or more isocyanate groups is bonded to the surface of the film 2 to form an unreacted isocyanate group. Furthermore, polyvinyl pyrrolidone is made to react to be bonded to the surface of the film 2 through the isocyanate groups to form a hydrophilic film 3. Preferably, the polyvinyl pyrrolidone is made to react under the existence of a polymerization initiator, thereby polymerizing its polyvinyl molecules with each other.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-17168

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.09.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section showing one example of the guide wire of this invention.

[Drawing 2] It is the outline cross section of the equipment which measures coefficient of friction.

[Drawing 3] It is the chart showing change of coefficient of friction at the time of repeating and using the guide wire of the example of this invention, and the example of comparison.

[Description of Notations]

- 1 Core Wire
- 2 Synthetic-Resin Film
- 3 Hydrophilic Coat

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the guide wire used in case a catheter etc. is inserted in the tubular organ of human bodies, such as a vessel, a ureter, and a trachea.

[0002]

[Description of the Prior Art] The technology performed by inserting a catheter etc. endermically is adopted without cutting the affected part open, in case a vessel, a ureter, a trachea, etc. are medicated with a medicine in recent years or an extended implement (stent) is inserted. In case a catheter is inserted in the affected part, many methods of inserting guide wire first, and sliding along with this guide wire and inserting a catheter are taken.

[0003] Various kinds of things, such as what made the narrow wire rod which consists of metals, such as stainless steel and a shape memory alloy, the shape of a coil as the above-mentioned guide wire, and gave flexibility, and a thing which made the core wire the wire rod which consists of the above metals, and covered the periphery by the synthetic-resin film etc., are proposed.

[0004] Although guide wire needed to be what can insert certainly to the affected part, and a catheter is slid and can insert it at the time of insertion in the organization of a vessel, a ureter, a trachea, etc., without injuring an organization, in the guide wire which covered the synthetic-resin film, the bird clapper was that insertion operation was difficult in the periphery of a core wire with the frictional resistance of a catheter inside and guide wire.

[0005] In order to solve such a problem, the substrate (base material) it was made to have lubricity on a front face at the time of humidity is indicated by making the 1st enveloping layer of polyurethane which has a non-reactivity isocyanate machine form on a base-material front face, making a polyvinyl pyrrolidone react to the front face, and making the 2nd enveloping layer chemically combined with the aforementioned non-reactivity isocyanate machine form in JP,59-19582,B.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the method indicated by JP,59-19582,B, since the adhesive property of the aforementioned enveloping layer and a base material was low, when it applies on the surface of guide wire and guide wire contacts a catheter, polymer tended to drop out, and it had the problem that lubricity fell as it was used repeatedly.

[0007] Therefore, the purpose of this invention covers a synthetic-resin film on the periphery of a core wire, and is in the guide wire in which the hydrophilic coat was formed on the front face of this synthetic-resin film to offer the guide wire to which it was made for lubricity not to fall even if it used it repeatedly, and its manufacturing method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the guide wire of this invention covers a synthetic-resin film on the periphery of a core wire, the aforementioned synthetic-resin film consists of a polyether block amide in the guide wire which comes to form a hydrophilic coat in the front face of this synthetic-resin film, and the aforementioned hydrophilic coat is characterized by the bird clapper from the polyvinyl pyrrolidone combined with the front face of the aforementioned polyether block amide through the isocyanate machine.

[0009] Moreover, the manufacturing method of the guide wire of this invention covers a synthetic-resin film on the periphery of a core wire, covers a polyether block amide on the periphery of a core wire in the manufacturing method of the guide wire which forms a hydrophilic coat in the front face of this synthetic-resin film, and after making the compound which subsequently has two or more isocyanate machines react, it is characterized by making a polyvinyl pyrrolidone react.

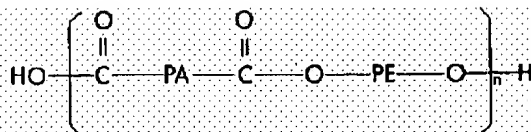
[0010] Hereafter, a desirable mode is mentioned and this invention is explained in detail.

[0011] In this invention, as a core wire, the complex of resins, such as thermoplastics besides metals, such as a shape memory alloy, stainless steel, and piano wire, and FRP, or a metal and a resin can also be used, for example, and the quality of the material and especially a configuration are not limited. What a core wire has moderate rigidity in a base side, and has sufficient flexibility in a point is used preferably.

[0012] Moreover, as a synthetic-resin film which covers the periphery of a core wire, the resin by which a common name is carried out to a polyether block amide (it calls for short Following PEBA) is used. Here, PEBA is a compound shown by the following-ization 1.

[0013]

[Formula 1]



(上記式中、P Aはポリアミド、P Eはポリエーテルを表す。)

[0014] As for PEBA used by this invention, what has more ether linkage sections than an amide bond part is desirable, and its rate of the ether linkage section and an amide bond part is [the thing of 2:1] desirable especially. As commercial PEBA, "PEBAKKUSU" (a tradename, Toray Industries, Inc. make) etc. can use it preferably, for example.

[0015] In order to cover a polyvinyl pyrrolidone (it calls for short Following PVP) on the front face of the above-mentioned PEBA film, it is necessary to combine the compound containing two or more isocyanate machines, and to form an unreacted isocyanate machine in the front face of a PEBA film. What is necessary is to make the solution containing the compound which has two or more isocyanate machines contact, and just to make it react, in order to combine with the front face of a PEBA film the compound which has two or more isocyanate machines. As for the method of contacting the solution containing the compound which has two or more isocyanate machines on the front face of a PEBA film, the method of being immersed, brush coating, a spinner coat, etc. is adopted.

[0016] As a compound which has two or more isocyanate machines, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylenediisocyanate, naphthalene diisocyanate, triphenylmethane-color diisocyanate, toluylene di-isocyanate, etc. are adopted preferably, for example.

[0017] As a solvent in which the compound which has the two or more above-mentioned isocyanate machines is dissolved, a methyl ethyl ketone, a trichlene, etc. are desirable. Moreover, the concentration of the compound which has an isocyanate machine in a solution has 5 - 20 desirable % of the weight, and, as for the time which contacts the above-mentioned solution on the front face of a PEBA film, for 30 - 90 seconds is desirable.

[0018] In addition, an isocyanate machine becomes easy to join together and is desirable, when it is activated, while processing with the solvent made to swell PEBA and washing a PEBA film front face, before contacting the solution containing the compound which has two or more isocyanate machines on the front face of a PEBA film. Time to process with these solutions has a desirable 20 - 40-second about room. As the above-mentioned solvent, chlorine-based organic solvents, such as a methyl ethyl ketone or a trichlene, and chloroform, are desirable, and especially a methyl ethyl ketone is [among these] desirable.

[0019] After making an unreacted isocyanate machine form in the front face of a PEBA film as mentioned above, the organic-solvent solution of PVP is contacted and graft combination of the PVP is carried out through an isocyanate machine. In this case, it sets to this invention and is molecular weight 10,000-200. It is desirable to use PVP of 10,000.

[0020] The concentration of a PVP solution has 1 - 10 desirable % of the weight, and its 2 - 5 % of the weight is more desirable. Moreover, the organic solvent used for a PVP solution has a desirable chlorine-based organic solvent, for example, a dichloromethane, chloroform, etc. are used preferably.

[0021] In this invention, after carrying out addition mixture of the polymerization initiator into the above-mentioned PVP solution or processing a PEBA film front face with a PVP solution, it is desirable to make the above-mentioned polymerization initiator act on the front face independently, and to carry out the polymerization of the PVP molecule mutually.

[0022] As the above-mentioned polymerization initiator, a benzoyl peroxide, a hydrogen peroxide, a persulfate, etc. are used preferably, and especially a benzoyl peroxide is [among these] desirable. Moreover, the addition of the polymerization initiator in the case of carrying out addition mixture and using into a PVP solution, has 1 - 5 desirable % of the weight to the above-mentioned PVP solution, and its 1 - 2 % of the weight is more desirable.

[0023] As for the method of contacting the PEBA film in which the isocyanate machine was formed on the front face, and a PVP solution, being immersed, brush coating, a spinner coat, etc. may use which method. In this way, after applying a PVP solution, it can put for 3 hours or more, and the front face of a PEBA film can be made to carry out graft combination of the PVP through an isocyanate machine by making it react by 60 - 100 **.

[0024] When a polymerization initiator is added in a PVP solution at that time, while carrying out graft combination of the PVP molecule, the polymerization of the PVP molecules can be carried out. When a polymerization initiator is not added in a PVP solution, after processing with a PVP solution, the polymerization of the PVP molecules can be carried out by processing with the solution containing a polymerization initiator.

[0025] In this way, after combining PVP, it is desirable to remove the compound which performs water treatment and has a superfluous isocyanate machine, and PVP which was not combined. Moreover, by performing water treatment, a PVP molecule can be unfolded and lubricity can be raised. As for water treatment, it is desirable to carry out for 6 hours or more.

[0026] In addition, processing by the PVP solution can also be performed repeatedly if needed 2 times or more. Especially, in the point of guide wire, lubricity can be further raised by performing coating twice.

[0027]

[Function] The guide wire of this invention covers the synthetic-resin film which becomes the periphery of a core wire from PEBA, makes the front face carry out graft combination of the PVP through an isocyanate machine, and forms a hydrophilic coat in it by this PVP.

[0028] PVP is a hydrophilic macromolecule, and since a moisture child is caught and swollen between chains, the lubricity which was excellent when it inserted in the inside of the body is demonstrated. Moreover, to the body tissue, PVP is non-reactivity and is excellent also in anti-thrombus nature.

[0029] In addition, as a desirable mode of this invention, if the polymerization of the PVP molecule on a PEBA film is carried out mutually, endurance can be raised further.

[0030]

[Example]

One example of the guide wire by this invention is shown in example 1 drawing 1. drawing -- setting -- a core wire 1 -- from a stainless wire rod with a diameter [of 0.35mm], and a length of 1600mm -- becoming -- a nose of cam to 100 -- the portion of mm is processed in the shape of a taper The synthetic-resin film 2 which becomes a core wire 1 and one from PEBA which carried out extrusion molding is covered by the periphery of this core wire 1. Furthermore, the hydrophilic coat 3 which consists of a PVP is formed in the front face of the synthetic-resin film 2. This guide wire is made so that it may become the diameter of 0.89mm, and a length of 1600mm as a whole.

[0031] In addition, as a core wire 1, the various quality of the materials, such as piano wire besides stainless steel, an amorphous alloy, hard synthetic resin, and FRP, can be used. The diameter of a core wire 1 usually has desirable 0.05 - 1.0 mm. As a synthetic-resin film 2, as mentioned above, it is PEBA and what has more ether linkage sections than an amide bond part can be used preferably. The size of guide wire is usually preferably set to 450-1800mm, and an outer diameter 0.25 - 1.5 mm the overall length of 100-3000mm.

[0032] The hydrophilic coat 3 is formed as follows. First, an unreacted isocyanate machine is formed in the front face of the synthetic-resin film 2 by flooding with the 5-% of the weight methyl-ethyl-ketone solution of 4 and 4-diphenylmethane diisocyanate for 60 seconds, leaving it on it for 30 minutes, and making it react to it at 60 degrees C, after covering the synthetic-resin film 2 with which the rate of ether linkage and amide combination consists of PEBA (a tradename "PEBAKKUSU", Toray Industries, Inc. make) of 2:1 on the periphery of a core wire 1.

[0033] Next, molecular weight It floods with the dichloromethane solution which contains PVP (a tradename "K-90", Wako Pure Chem, Inc. make) of 1,100,000 2% of the weight for 5 seconds. After being air-dry, while leaving Above PVP at 80 degrees C subsequently in 60 degrees C further for 3 hours for 3 hours by flooding a benzoyl peroxide with the dichloromethane solution contained 2% of the weight for 5 seconds 2% of the weight and combining PVP with an unreacted isocyanate machine, the polymerization of the PVP molecule is carried out mutually. Finally, it is immersed into pure water for 15 hours, water treatment is performed, and it dries at 60 degrees C for 24 hours, and considers as a product.

[0034] In this way, at the time of use, humidity of the front face is carried out with water, and it is used for the obtained guide wire. Since it has the lubricity which was excellent with the hydrophilic coat 3 formed in the front face of the synthetic-resin film 2 and friction with guide wire and a catheter became small, this guide wire can perform easily insertion operation to guide wire and the human body tubular organ of a catheter.

[0035] In the manufacturing method of the example of comparison 1 above-mentioned example 1, the synthetic-resin film 2 which becomes the periphery of a core wire 1 from polyurethane (a tradename "an id ten", Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd. make) was covered, and also it processed like the example 1, and the guide wire which has a hydrophilic coat was obtained.

[0036] Coefficient of friction was measured and compared about the guide wire obtained in example of examination 1 example 1, and the example 1 of comparison, and commercial guide wire (it considers as the example 2 of comparison hereafter).

[0037] In addition, as guide wire of the above-mentioned marketing, the periphery of the core wire which consists of a shape memory alloy with a diameter of 0.48mm was covered with the synthetic-resin film which consists of polyurethane, and guide wire with a diameter of 0.89mm which comes to form in the front face of this synthetic-resin film the hydrophilic coat which consists of maleic-anhydride vinyl ether through an isocyanate machine was used.

[0038] Moreover, coefficient of friction was measured using the equipment of drawing 2. That is, after putting in water 12 in the tank 11 and having arranged the sample 13 at the bottom, contact 14 was pushed in the direction of Arrow a, it changed into the state where it pressed by load 300 g to the sample 13, and coefficient of friction in the case of moving contact 14 in the direction of Arrow b was measured in the state.

[0039] consequently, coefficient of friction of an example 1 -- 0.020 it was -- a thing -- receiving -- the example 1 of comparison -- 0.028 it is -- the example 2 of comparison -- 0.025 it was. From the above result, the product of an example using PEBA as a synthetic-resin film was understood that frictional resistance is small compared with the product of the example of comparison which used polyurethane.

[0040] After carrying out humidity of the guide wire obtained in example of examination 2 example 1, and the example 1 of comparison, and the guide wire of marketing of the example 2 of comparison with water, respectively, the inside of a catheter with a bore of 0.99mm (4.3Fr) formed with a diameter of 50mm in the shape of a loop was repeated and passed, and the relation between the number of times of passage and frictional resistance was investigated. The result is shown in drawing 3.

[0041] In drawing 3, A, B, and C are the results about the guide wire of an example 1, the example 1 of comparison, and the example 2 of comparison, respectively. This result showed coefficient of friction not increasing but having the outstanding endurance, even if it used the product of an example using PEBA as a synthetic-resin film repeatedly.

[0042]

[Effect of the Invention] Since according to the guide wire of this invention PEBA was covered on the periphery of a core wire and PVP was combined with this PEBA film front face through the isocyanate machine as explained above, it excels in the lubricity at the time of humidity, and frictional resistance of guide wire and a catheter can be made very small. Moreover, even if it uses it repeatedly, lubricity cannot fall, but endurance can be raised.

.....
[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Guide wire to which the aforementioned hydrophilic coat is characterized by the bird clapper from the polyvinyl pyrrolidone combined with the front face of the aforementioned polyether block amide through the isocyanate machine by covering a synthetic-resin film on the periphery of a core wire, and the aforementioned synthetic-resin film consisting of a polyether block amide in the guide wire which comes to form a hydrophilic coat in the front face of this synthetic-resin film.

[Claim 2] The aforementioned polyether block amide is guide wire according to claim 1 which has more ether linkage section than an amide bond part.

[Claim 3] Guide wire according to claim 1 or 2 by which the polymerization of the aforementioned polyvinyl-pyrrolidone molecule is carried out mutually.

[Claim 4] The manufacturing method of the guide wire characterized by making a polyvinyl pyrrolidone react after making the compound which covers a synthetic-resin film on the periphery of a core wire, covers a polyether block amide on the periphery of a core wire in the manufacturing method of the guide wire which forms a hydrophilic coat in the front face of this synthetic-resin film, and subsequently has two or more isocyanate machines react.

[Claim 5] The aforementioned polyether block amide is the manufacturing method of the guide wire according to claim 4 which has more ether linkage section than an amide bond part.

[Claim 6] The manufacturing method of the guide wire according to claim 4 or 5 on which a polymerization initiator is made to act after making the aforementioned polyvinyl pyrrolidone react under existence of a polymerization initiator or making a polyvinyl pyrrolidone react.

[Translation done.]